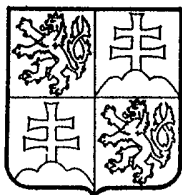


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 05444-87.S

(13) A3

(22) 17.07.87

(32) 19.07.86

(31) 86 8/6362454

(33) DE

5(51) B 32 B 27/08,  
27/20,  
27/32  
B 65 D 65/00,  
B 65 B 11/54

(40) 19.02.92

(71) WOLFF WALSRÖDE AKTIENGESELLSCHAFT, Walsrode, DE

(72) Schinkel Ingo ing., Walsrode, DE  
Böhner Jürgen ing., Bomlitz, DE

(54) Vícevrstvá fólie

(57) Vícevrstvá fólie, která je pojitelná teplem a která je alespoň monoaxiálně orientována, sestává ze základní vrstvy z polypropylenu a alespoň jedné teplem pojitelné vrstvy. Teplem pojitelná vrstva sestává z 35 až 70 % hmot. polymeru olefinů, tvořeného složkou (A) z alespoň jednoho terpolymeru, který sestává z 65 až 82 % hmot. propylenu, 25 až 14 % hmot. 1-butenu a z 10 až 4 % hmot. ethylenu a složkou (B) z 0 až 7 % hmot. kopolymeru ethylenu a 1-butenu. Součet složek (A) a (B) polymeru olefinů musí činit vždy 100 % hmot. a obsah monomerů ve složkách (A) a (B) polymeru olefinů musí činit vždy 65 až 82 % hmot. propylenu, 25 až 14 % hmot. 1-butenu a 10 až 4 % hmot. ethylenu. Teplem pojitelná vrstva dále sestává z 30 až 65 % hmot. kopolymeru propylenu a ethylenu se 2 až 6 % hmot. ethylenu. Součet obou složek teplem pojitelné vrstvy a obvyklých pomocných látek a přísad musí činit vždy 100 % hmot.

Vynález se týká vícevrstvé fólie, která je pojitelná teplem a která je alespoň monoaxiálně orientována. Zvláště pak se vynález týká polyolefinických vícevrstevných fólií, které jsou pojitelné tlakem při nižších teplotách a mají dobrou pevnost spoje, jakož i výtečné vlastnosti při upotřebení a jsou tudíž obzvláště vhodné jako balicí fólie.

Vícevrstvé fólie z polyolefinů, které obsahují základní vrstvu z polypropylenu a za tepla tlakem pojitelnou vrstvu z kopolymeru propylenu, jsou již známé po dlouhou dobu (srov. DE-A 16 94 694). Tyto fólie však vyžadují relativně vysokou teplotu, při níž dochází tlakem ke spojení, tj. teplotu 120 °C a vyšší, takže jsou jen v omezené míře vhodné především při balení citlivého zboží.

Kromě toho je známo, že vícevrstvé fólie, které obsahují za tepla tlakem pojitelnou vrstvu, sestávající z l-polybutenu, popřípadě z kopolymerů nebo/a terpolymerů l-butenu, jako například ze směsi terpolymerů ethylenu, propylenu a l-butenu nebo/a kopolymerů propylenu a l-butenu, vyžadují při dostatečně vysoké pevnosti spoje nižší teplotu pro spojení tlakem (srov. americký patentový spis č. 4 275 120, jakož i prospekt TAFMER XR, firmy Mitsui Petro-

chemical). Takovéto za tlaku a tepla spojené vrstvy mají však zpravidla nevýhody spočívající v tom, že jejich optické vlastnosti jsou v důsledku mechanických vlivů značně nepříznivě ovlivněny, a kromě toho jejich vlastnosti při upotřebení, jako chování v balicích automatech, nesplňují dané požadavky. Z těchto důvodů je také omezeno použití takovýchto vícevrstevných fólií.

Existoval tudíž úkol, dát k dispozici vícevrstvé fólie, které by měly neměly shora uvedené nevýhody, a které by se hodily jako balicí fólie zejména pro balení potravin a cigaretových balíčků.

S překvapením se podařilo tento úkol splnit přípravou vícevrstvé fólie podle vynálezu, jejíž pojitelná vrstva obsahuje směs terpolymeru ethylenu, propylenu a butenu, popřípadě kopolymeru ethylenu a 1-butenu a kopolymeru propylenu a ethylenu. Zcela neočekávaně mají takovéto vícevrstvé fólie při určitém poměru uvedených složek ve směsi téměř konstantní, nízkou teplotu při které dovhází tlakem ke spojení, při dostatečně vysoké pevnosti spoje, a nejen vynikající optické vlastnosti, ale také i velmi dobré mechanické vlastnosti, jako například odolnost proti poškrabání. Zejména překvapující je přitom skutečnost,

že přes vysoký podíl kopolymeru propylenu a ethyleny v materiálu pojítené vrstvy je teplota při níž dochází za tlaku ke spojení pod 100 °C. V tomto poměru složek ve směsi mají vícevrstvé fólie podle vynálezu kromě toho dostatečně dobrou zpracovatelnost na automatech.

Předmětem předloženého vynálezu je tudíž vícevrstvá fólie, která je pojítená teplem a která je alespoň monoaxiálně orientovaná, ze základní vrstvy z polypropylenu a alespoň jedné teplem pojítené vrstvy z polymerů olefinů, která se vyznačuje tím, že teplem pojítená vrstva sestává

1. z 35 až 70 % hmotnostních, výhodně z 38 až 60 % hmotnostních polymerů olefinů z

A) alespoň jednoho terpolymeru, který sestává

a) z 65 až 82 % hmotnostních propylenu,

b) z 25 až 14 % hmotnostních l-butenu,

c) z 10 až 4 % hmotnostních ethylenu a

B) z 0 až 7 % hmotnostních kopolymeru ethylenu a l-butenu,

příčemž součet A) a B) popřípadě a) až c) musí dávat vždy 100 % hmotnostních a obsah monomerů ve složkách A) a B) musí činit vždy 65 až 82 % hmotnostních propylenu, 25 až 14 % hmotnostních 1-butenu a 10 až 4 % hmotnostní ethylenů,

2. z 65 až 30 % hmotnostních, výhodně z 62 až 40 % hmotnostních kopolymeru propylenu a ethylenů se 2 až 6 % hmotnostními, výhodně se 3 až 5 % hmotnostními ethylenů, přičemž součet složek 1) a 2) musí činit vždy 100 % hmotnostních, a
3. popřípadě obvyklých pomocných látek a přísad.

Základní vrstva sestává z polypropylenu, přičemž se výhodně používá isotaktického polypropylenu o hustotě 0,9 až 0,91 g/cm<sup>3</sup> a s indexem toku taveniny 1 až 4 g/10 minut při 230 °C/21,2 N (podle DIN 53 735).

Základní vrstva může obsahovat 3 až 15 % hmotnostních, výhodně 8 až 12 % hmotnostních přísad nesnášenlivých s polypropylenem, výhodně anorganických přísad, jako uhličitanu vápenatého, oxidu křemičitého, křemičitanu hlinitosodného nebo/a oxidu titaničitého, čímž se může dosáhnout opakísace fólie. Tato vrstva

může však obsahovat také organickou, nesnášenlivou přísadu jemně rozptýlenou v základní vrstvě, výhodně částice polystyrenu, polymethylmethakrylátu, polytetrafluorethylenu, polykarbonátu nebo/a kopolymerů těchto sloučenin. Nesnášenlivost přitom znamená, že takovéto polymerní přísady mají jinou teplotu tání nebo/a jiný poměr dloužení než polypropylen, takže při biaxiálním procesu orientace vícevrstvé fólie dochází k vytrhávání základního polymeru a tím k vytváření vakuol, které se rovněž vyskytují při používání anorganických přísad.

Další předmět předloženého vynálezu tvoří tudíž také opakní vícevrstvé fólie, které obsahují teplem a tlakem pojitelnou vrstvu podle vynálezu.

Olefinické polymery (A) vrstvy pojitelné teplem, které sestávají z terpolymeru propylenu, 1-butenu a ethylenu a popřípadě z kopolymeru ethylenu a 1-butenu, mají mít výhodně index toku taveniny 0,1 až 16 g/10 minut při 230 °C a 21,2 N (DIN 53 735), zvláště výhodně 4 až 10 g/10 minut při 230 °C a 21,2 N. Výroba statistických terpolymerů a statistických kopolymerů je stavem techniky a popisuje se v japonském zveřejňovacím spisu JA-OS 35 487/1974. Jedná se o produkty, které jsou na trhu běžné.

Složka 2) materiálu pojitelného teplem je představována kopolymerem propylenu a ethylenu, který má výhodně index toku taveniny (měřený podle DIN 53 735) 0,1 až 25, výhodně mezi 3 až 10 g/10 minut při 230 °C, a 21,2 N. Výroba takového statistického kopolymeru je pro odborníka známá. Takovéto kopolymery jsou na trhu běžně k dostání.

Vícevrstvé fólie pojitelné teplem podle vynálezu mohou obsahovat kromě toho vrstvu zamezující prostupu plynu, výhodně vrstvu zamezující prostupu kyslíku ze zmýdelněného kopolymeru ethylenu a vinylacetátu se 40 až 85 % molárními vinylacetátových jednotek, které jsou alespoň z 90 % hmotnostních, výhodně z více než 96 % hmotnostních, zmýdelněny, a popřípadě obvyklé pomocné adhesivní vrstvy. Výroba takového kopolymeru ethylenu a vinylalkoholu je známá.

Dalším předmětem předloženého vynálezu jsou tudíž také vícevrstvé fólie pojitelné teplem, které mají nepatrnou propustnost pro plyn a poskytují vynikající ochranu k zachování aroma.

Vícevrstvé fólie podle vynálezu se mohou rovněž upravovat pomocí obvyklých přísad a pomocných prostředků, jako například lubrikátorů, prostředků zmenšujících přilnavost při zpracování na utomatech a antistatických prostředků, a to v obvyklých množstvích.

Vícevrstvé fólie podle vynálezu se mohou vyrábět obvyklými postupy, jako laminací, nanášením nebo

(současným vícenásobným) vytlačováním z taveniny, přičemž se materiál teplem pojitelné vrstvy může výhodně vyrábět přímým smísením jednotlivých složek. Vícevrstvé fólie podle vynálezu se dlouží alespoň v jednom směru, výhodně se však dlouží ve směru příčném i podélném (biaxiálně). Přitom se dloužení v podélném směru provádí výhodně v poměru 5:1 až 7:1 a dloužení v příčném směru se provádí v poměru 7:1 až 10:1.

U vícevrstevných fólií podle vynálezu má mít základní polypropylenová vrstva tloušťku výhodně 20 až 50  $\mu\text{m}$  a vrstva pojitelná teplem má mít výhodně tloušťku 0,8 až 2  $\mu\text{m}$ , zvláště výhodně tloušťku kolem 1  $\mu\text{m}$ .

Vícevrstvé fólie podle vynálezu jsou vhodné zejména jako obalový materiál, zvláště pak jako balící fólie pojitelné tlakem, a slouží výhodně k balení potravin a balíčků cigaret a pro tento účel se mohou potiskovat a opatřovat odtrhovacími proužky. Zvláště výhodnými obalovými materiály jsou takové, které jsou na obou plochách základní vrstvy opatřeny vrstvou pojitelnou teplem.

V následujících příkladech bylo ke stanovení příslušných hodnot použito následujících zkušebních metod:

Zákal byl stanovován podle ASTM D 1003-61.

Při stanovení lesku fólie se postupuje podle ASTM D 2457-70. Hodnoty se zjišťují pomocí přístroje "Glossmeter" (výrobek firmy Gardner) za použití úhlu  $45^\circ$ .

Za účelem stanovení pevnosti spoje se stanoví pevnost spoje, který byl dosažen při stlačení nízkým tlakem. Přitom se pevností spoje rozumí síla, která je potřebná, aby se za definovaných podmínek ( $0,35 \text{ N/cm}^2$ ,  $0,5 \text{ s}$ , hladké razidlo) a za teplot uvedených v tabulce (rozumí se teploty potřebné k získání spoje stlačením) uvolnil získaný spoj. Pevnost spoje se udává v Newtonech a je vztažena na proužek široký  $15 \text{ mm}$ .

Za účelem stanovení odolnosti vůči poškrábání se zjišťuje zákal určený za použití kuličky (Ulbrichts). Přitom se měří zákal fólie před a po poškrábání. Poškrábání se provede pomocí  $42 \text{ g}$  neprášivého karbidu křemíku, který se sype na fólii skloněnou vůči horizontální poloze o  $45^\circ$ .

Za účelem stanovení vhodnosti zpracování na automatech se pomocí zvláštního testu měří hodnota přilnavosti vrstev (slepování fólií). Hodnotou přilnavosti se rozumí síla, která je potřebná k tomu, aby se stříhem oddělily dvě dřevěné makety zabalené do fólie, a skladované při definované teplotě a definovaném zkušebním intervalu <sup>v sušárně</sup>. Síla nutná k oddělení se udává v N. Za účelem provedení tohoto testu se položí na sebe dvě dřevěné makety (72 x 42 x 10 mm) (hmotnost 0,3 N) zabalené do testované fólie zkušebními plochami (opatřenými přilepenou vrstvou plsti) a vloží se do sušárny vyhřáté na teplotu 65 °C a zatíží se rovněž na 65 °C předeřátou maketou (hmotnost 2 N). Pod tímto zatížením se dřevěné makety zabalené do testované fólie (zkušební plocha) ponechají 2,25 hodiny a po vyjmutí ze sušárny se ochladí během 1 1/2 hodiny. Po této době ochlazování se dřevěné makety zabalené do testované fólie oddělí stříhem v odtahovacím zařízení stroje pro zkoušky tahem. Přitom se měří síla nutná k tomuto odtržení v N. Rychlost stroje pro zkoušku tahem použitá při testu činí 100 mm/min, doba nastavení 2 sek.

P ř í k l a d

Za účelem výroby materiálu vrstvy pojitelné teplem se smísí kopolymer propylenu a ethylenu v hmotnostních poměrech uvedených v následující tabulce se statistickým terpolymerem z 71 % hmotnostních jednotek/ /propylenu, 20 % hmotnostních jednotek/ /1-butenu a 9 % hmotnostních jednotek ethylenu s indexem toku taveniny 7 g /10 minut při 230 °C/21,2 N, 2 % hmotnostními amidu stearové kyseliny, 0,15 % hmotnostního termoplastického polyamidu 12 jako distančního prostředku, 0,5 % hmotnostního amidu erukové kyseliny a 0,5 % hmotnostního N,N-bis-(2-hydroxyethyl)alkylaminu se 12 až 16 atomy uhlíku v alkylové části a obvyklým způsobem se spojí se základní fólií z polypropylenu o hustotě 0,905 g/cm<sup>3</sup> a s indexem toku taveniny 3,3 g /10 minut při 230 °C/21,2 N, poté se provádí dloužení tak aby sdružená fólie, která se získá, měla podélné dloužení v poměru 5:1 a příčné dloužení v poměru 10:1, přičemž základní fólie má tloušťku 18  $\mu$ m a pojitelné vrstvy, nacházející se na obou površích základní vrstvy mají tloušťku 1  $\mu$ m.

T a b u l k a:

Terpolymer:	kopolymer propylenu a ethylenu	srovnávací		
		pokus 100 : 0	58 : 42	39 : 61 .
zákal (%)		1,5	1,4	1,4
lesk (GE)		87/87,2	88,1/87,7	89/88,6
odolnost proti oděru		1,1/23	1,0/19,4	1,0/19,4
pevnost spoje při stla- čení nízkým tlakem (N/15 mm)				
90 °C		1,61	1,68	1,37
95 °C		1,98	2,09	1,78
100 °C		2,29	2,39	2,19
hodnota přilnavosti (N)		39,6	10,2	7,6

P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Vícevrstvá fólie, která je pojitelná teplem a která je alespoň monoaxiálně orientována, sestávající ze základní vrstvy z polypropylenu a alespoň jedné teplem pojitelné vrstvy z polymeru olefinů, vyznačující se tím, že teplem pojitelná vrstva sestává z 35 až 70 % hmotnostních, výhodně z 38 až 60 % hmotnostních polymeru olefinů z A) alespoň jednoho terpolymeru, který sestává z a) 65 až 82 % hmotnostních propylenu, b) 25 až 14 % hmotnostních l-butenu a c) 10 až 4 % hmotnostních ethylenu, a B) z až 7 % hmotnostních kopolymeru ethylenu a l-butenu, přičemž součet složek A) a B), popřípadě a) až c) musí činit vždy 100 % hmotnostních a obsah monomerů ve složkách A) a B) musí činit vždy 65 až 82 % hmotnostních propylenu, 25 až 14 % hmotnostních l-butenu a 10 až 4 % hmotnostní ethylenu, dále z 65 až 30 % hmotnostních, výhodně 62 až 40 % hmotnostních kopolymeru propylenu a ethylenu se 2 až 6 % hmotnostními ethylenu, přičemž součet těchto složek činí 100 % hmotnostních, a popřípadě z pomocných látek a přísad, obvyklých v takovéto vrstvě.

2. Vícevrstvá fólie podle bodu 1, vyznačující se tím, že základní vrstva obsahuje 3 až 15 % hmotnostních nesnášenlivých anorganických nebo organických jemně dispergovaných přísad, jako uhličitanu vápenatého, oxidu křemičitého, křemičitanu hlinitosodného nebo/a oxidu titaničitého,

URAD  
ADVOKÁTNÍ  
PORADNA  
EVY

dále částice polystyrenu, polymethylmethakrylátu, polytetrafluorethylenu, polykarbonátu nebo/a kopolymerů těchto sloučenin.

3. Vícevrstvá fólie podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že obsahuje vrstvu, která zamezuje prostup plynů, ze zmýdelněného kopolymeru ethylenu a vinylacetátu se 40 až 85 % molárními vinylacetátových jednotek, které jsou alespoň z 90 % hmotnostních, výhodně z více než 96 % hmotnostních, zmýdelněny, a popřípadě pomocné adhezivní vrstvy.

Z a s t u p u j e :

*W. Kružík*

Advokátní kancelář č. 13

115 04 PRAHA 1, Žitná 25

56 926/VŠ